

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11039941 A**(43) Date of publication of application: **12.02.99**

(51) Int. Cl.

H01B 1/12
C08L 27/12
G02F 1/153
H01G 9/035
H01M 6/18
H01M 6/22
H01M 10/40

(21) Application number: **09192865**(22) Date of filing: **17.07.97**(71) Applicant: **ASAHI GLASS CO LTD**

(72) Inventor: **ISHIDA TORU**
TAMURA MASAYUKI
KAMIYA HIROKI
HIRATSUKA KAZUYA
KAZUHARA MANABU
IKEDA KATSU HARU

(54) POLYMER ELECTROLYTE AND LITHIUM BATTERY

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide gel strength capable for thinning, downsizing, and lightening an electrochemical element by forming a matrix of a copolymer containing a polymerization unit based on a fluoroolefin and the polymerization unit based on hydrocarbon having unsaturated bonding, and containing solution prepared by dissolving electrolyte in a nonaqueous solvent.

SOLUTION: The mixing rate of a polymerization unit

based on fluoroolefin and the polymerization unit based on hydrocarbon having unsaturated bonding is 70/30 to 40/60 in molar ratio. The fluoroolefin is at least one kind of chlorotrifluoroethylene, tetrafluoroethylene, vinylidene fluoride, and hexafluoropropylene. Further hydrocarbon having unsaturated bonding particularly isobutene and 1-butene are particularly derivable. The number average molecular weight of a copolymer is desirably 10,000 to 1,000,000. Preferably, it contains electrolyte-dissolved solution by 30 to 90 wt.%, and the solution prepared by dissolving lithium salt such as ClO_4^- , or CF_3SO_3^- in carbonate is cited.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-39941

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月12日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 B 1/12

H 0 1 B 1/12

Z

C 0 8 L 27/12

C 0 8 L 27/12

G 0 2 F 1/153

G 0 2 F 1/153

H 0 1 G 9/035

H 0 1 M 6/18

E

H 0 1 M 6/18

6/22

C

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平9-192865

(22) 出願日

平成9年(1997) 7月17日

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72) 発明者 石田 徹

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72) 発明者 田村 正之

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72) 発明者 神谷 浩樹

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 泉名 謙治 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリマー電解質及びリチウム電池

(57) 【要約】

【課題】 イオン導電性が高く、電気化学的、熱的に安定で、各種電気化学素子の薄型化、小型化、軽量化に対応可能な強度を有するポリマー電解質及び該ポリマー電解質を有するリチウム電池の提供。

【解決手段】 フルオロオレフィンに基づく重合単位と不飽和結合を有する炭化水素に基づく重合単位とを含む共重合体をマトリックスとし、電解質を非水溶媒に溶解した溶液を含有するポリマー電解質。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】フルオロオレフィンに基づく重合単位と不飽和結合を有する炭化水素に基づく重合単位とを含む共重合体をマトリックスとし、電解質を非水溶媒に溶解した溶液を含有することを特徴とするポリマー電解質。

【請求項 2】不飽和結合を有する炭化水素が、分子内に非共役性の二重結合を 1～3 個含有し、かつ炭素数が 2～18 である請求項 1 記載のポリマー電解質。

【請求項 3】フルオロオレフィンが、クロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデン及びヘキサフルオロプロピレンからなる群から選ばれた少なくとも 1 種である請求項 1 又は 2 記載のポリマー電解質。

【請求項 4】マトリックスを形成する共重合体中のフルオロオレフィンに基づく重合単位と不飽和結合を有する炭化水素に基づく重合単位との含有割合がモル比で 70/30～40/60 である請求項 1、2 又は 3 記載のポリマー電解質。

【請求項 5】ポリマー電解質が、電解質を溶解した溶液を 30～90 重量%含有する請求項 1、2、3 又は 4 記載のポリマー電解質。

【請求項 6】正極、負極及び電解質を有するリチウム電池において、前記電解質が、フルオロオレフィンに基づく重合単位と不飽和結合を有する炭化水素に基づく重合単位を含む共重合体をマトリックスとし、リチウム塩の溶質とリチウム塩を溶解できる非水溶媒とからなる溶液を含有するポリマー電解質であることを特徴とするリチウム電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電池、エレクトロクロミック素子、コンデンサ等の電気化学素子用のポリマー電解質に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、一次電池、二次電池、エレクトロクロミック素子、アルミニウム電解コンデンサ、電気二重層キャパシタ等の各種電気化学素子の電解質として、有機溶媒に電解質を溶解した液状の電解液が使用されている。しかし、液状である電解液を使用する場合、素子外部への電解液の漏れ等の発生による信頼性の低下、素子の収容ケース封口時の電解液の飛散及び高度な封口技術の必要性等の課題があり、液漏れを防止し、信頼性をより高めるために高いイオン伝導度を有するゲル状のポリマー電解質の開発が行われている。

【0003】特に一次電池及び二次電池については、液状である電解液を用いることによって生じる漏液の対策、可燃性電解液の着火性低減対策、及び電池のフィルム状化による電子機器への組み込み性の向上とスペースの有効利用等の見地より、各種ポリマー電解質が提案されている（特表平 8-507407、特表平 4-506

726）。

【0004】そのなかで、ポリエチレンオキシド系ポリマー電解質は電気化学的には安定であるが、有機電解液の溶媒の保持性が低い難点がある。三次元構造のポリアクリレート系ポリマー電解質は、溶媒の保持性はよいものの電気化学的に不安定で高起電力の電池には適さない。

【0005】ポリフッ化ビニリデンからなるポリマー電解質は電気化学的に安定であり、フッ素原子を含むのでポリマーが耐熱性が高い特徴があるが、ポリマー電解質の温度を上げると電解液がポリマーよりにじみ出る。これに対し、フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体を使用することによりこの問題を解決する試みもある。

【0006】また、従来のポリマー電解質を、エネルギー密度が高いことを特長とするリチウム二次電池に適用した場合、液状の電解液を使用したリチウム二次電池に比べて充放電サイクル耐久性が劣る欠点があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、高いイオン伝導性を有し、電気化学的にも熱的にも安定であり、電池、エレクトロクロミック素子、アルミニウム電解コンデンサ、電気二重層キャパシタ等の各種電気化学素子の薄型化、小型化、軽量化に対応可能なゲル強度を有するポリマー電解質を提供する。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、フルオロオレフィンに基づく重合単位と不飽和結合を有する炭化水素に基づく重合単位とを含む共重合体をマトリックスとし、電解質を非水溶媒に溶解した溶液を含有することを特徴とするポリマー電解質、及び前記ポリマー電解質を有するリチウム電池を提供する。

【0009】本発明において、ポリマー電解質は電解質を非水溶媒に溶解した溶液をマトリックスに含有させたものであり、電解質が溶媒中で解離して導電性を付与する機能を有する。そして、マトリックスが電解質溶液を含有して膨潤し、ゲル状のポリマー電解質となっている。

【0010】本発明のポリマー電解質のマトリックスは、フルオロオレフィンに基づく重合単位と不飽和結合を有する炭化水素に基づく重合単位とを含む共重合体である。フルオロオレフィンに基づく重合単位と不飽和結合を有する炭化水素に基づく重合単位とのモル比、さらには必要に応じて添加される他の成分のモル比、共重合体の分子量等は、電解質溶液との混和性及び電解質溶液の保持性、ポリマー電解質の集電体金属への接着性、強度、成形性、ハンドリング性、マトリックスの入手の容易性などにより適宜選定できる。また、ポリマー電解質をフィルム状に成形する場合は、成形するために使用される有機溶媒へのマトリックスの溶解性又は分散性につ

いても考慮される。

【0011】本発明のポリマー電解質のマトリックスを形成する共重合体中のフルオロオレフィンに基づく重合単位と不飽和結合を有する炭化水素に基づく重合単位との含有割合は、モル比で70/30~40/60であることが好ましい。フルオロオレフィンに基づく重合単位が70%を超えると、ポリマーの結晶性が高くなって、柔軟性が低下したり成形に使用する有機溶媒への溶解性がなくなって加工性が低下したり、電解質溶液がポリマー中に侵入しにくくなり、ポリマー電解質の電気伝導度が低くなる。

【0012】また、40%未満であるとポリマー電解質の柔軟性が高くなりすぎたり、強度が低下したり高分子量の共重合体を得られなかったりするため好ましくない。特に強度の高いポリマー電解質を得るためには、フルオロオレフィンに基づく重合単位と不飽和結合を有する炭化水素に基づく重合単位との含有割合がモル比で60/40~45/55である共重合体が好ましい。

【0013】本発明で使用する共重合体中のフルオロオレフィンとしては種々の含フッ素オレフィンが使用できるが、不飽和結合を有する炭化水素との共重合性に優れ、共重合体の強度が高い点から、クロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデン又はヘキサフルオロプロピレンが特に好ましい。また、これらのフルオロオレフィンと併用してフッ化ビニル、トリフルオロエチレン、(パーフルオロブチル)エチレン、(パーフルオロオクチル)エチレン、(パーフルオロオクチル)プロピレン等を使用してもよい。

【0014】本発明で使用する共重合体中の不飽和結合を有する炭化水素としては種々のものが使用できるが、分子中に非共役性の不飽和結合を1~3個含有しかつ炭素数2~18の炭化水素が、フルオロオレフィンとの共重合性に優れるので好ましい。さらに、電気化学的酸化安定性を損なうアリール基等の共役性不飽和結合を有さず、かつ分子中に1又は2個の不飽和結合を有しかつ炭素数が3~12の炭化水素が電解質溶液の保持性に優れるのでより好ましい。

【0015】本発明における不飽和結合を有する炭化水素を具体的に例示すれば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン、シクロブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ペンテン、シクロペンテン、1,4-ペンタジエン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、シクロヘキセン、1,5-ヘキサジエン、メチレンシクロヘキサン、1,4-ジメチレンシクロヘキサン、シクロヘプテン、ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、2,5-ノルボルナジエン、1-オクテン、シクロオクテン、1,5-シクロオクタジエン、5-エチリデン-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、1-デセン、ジシクロペンタジエン、1,10-ウンデカジエン、1,5-シクロドデカジエン、1,5,9-シクロ

ドデカトリエン、1-オクタデセン、1,2-ジビニルシクロブタン、1,2-ジビニルシクロヘキサン、1,3,5-トリビニルシクロヘキサン等が挙げられる。

【0016】なかでも、フルオロオレフィンとの共重合性、電気化学的酸化安定性及び電解質溶液の保持性に優れる点で、イソブテン、1-ブテンが特に好ましい。またそれらに上記に挙げた他の不飽和結合を有する炭化水素を組み合わせた系も好ましく採用できる。

【0017】フルオロオレフィンに基づく重合単位と不飽和結合を有する炭化水素に基づく重合単位とを含む共重合体は、これらと共重合体を形成できる他の単量体に基づく重合単位を20モル%を超えない範囲で適宜含有させた共重合体であってもよい。

【0018】他の単量体としては、上記の不飽和結合を有する炭化水素のほかに、例えばヘキサフルオロアセトン、パーフルオロ(メチルビニルエーテル)、パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)、ピバリン酸ビニル、酢酸ビニル、安息香酸ビニル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、グリシジルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、クロロエチルビニルエーテル、エチルアリルエーテル、アリルグリシジルエーテル、シクロヘキシルアリルエーテル、クロトン酸及びそのエステル、アクリル酸及びそのアルキルエステル、メタクリル酸及びそのアルキルエステル等が挙げられる。

【0019】本発明で使用する共重合体の数平均分子量は1万~100万が好ましい。分子量が100万を超えると、溶解粘度が著しく高く電解質を溶解した溶液との均一混合が困難となったり、電解質を溶解した溶液の保持量が少なくなってポリマー電解質の電気伝導度が低下するので好ましくない。一方、1万未満であると、ポリマー電解質の機械的強度が著しく低下するので好ましくない。特に好ましくは1万~30万が採用される。

【0020】本発明では、マトリックス中に前記電解質を溶解した溶液が均一に分布したポリマー電解質を使用するが、ポリマー電解質中の電解質溶液の含有量は30~90重量%が好ましい。30重量%未満であると電気伝導度が低くなるので好ましくない。90重量%を超えるとポリマー電解質が固体状態を保てなくなるので好ましくない。特に好ましくは40~80重量%が採用される。

【0021】本発明のポリマー電解質を電池に適用させる場合、特に電解質溶液がリチウム塩の溶質と該リチウム塩を溶解できる非水溶媒とからなる溶液であるリチウム電池に好適に適用できる。本発明のポリマー電解質を有するリチウム電池は、一次電池、二次電池のいずれの電池としても使用できる。特に二次電池として使用する場合は、負極へのリチウムの析出がなく安全であることを考慮すると、負極にリチウムの層間化合物を用いるいわゆるリチウムイオン二次電池が好ましい。

【0022】本発明のポリマー電解質を有するリチウム

電池において、電解質溶液の溶媒としては炭酸エステルが好ましい。炭酸エステルは環状、鎖状いずれも使用できる。環状炭酸エステルとしてはプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート等が例示される。鎖状炭酸エステルとしてはジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート等が例示される。

【0023】本発明では上記炭酸エステルを単独で又は2種以上を混合して使用できる。他の溶媒と混合して使用してもよい。また、負極活物質の材料によっては、鎖状炭酸エステルと環状炭酸エステルを併用すると、放電特性、サイクル耐久性、充放電効率が改良できる場合がある。

【0024】電解質としては、 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 $\text{CF}_3\text{COO}_2^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 等をアニオンとするリチウム塩のいずれか1種以上を使用することが好ましい。

【0025】上記の電解質溶液は、リチウム塩からなる電解質を前記溶媒に0.2～2.0mol/lの濃度で溶解するのが好ましい。この範囲を逸脱すると、イオン伝導度が低下し、ポリマー電解質の電気伝導度が低下する。より好ましくは0.5～1.5mol/lが選定される。

【0026】本発明におけるポリマー電解質は種々の方法で作製できる。例えば、マトリックスを形成する共重合体を有機溶媒に溶解又は均一に分散させ、リチウム塩を溶媒に溶解させた溶液と混合する（以下、この混合液をポリマー電解質形成用混合液という）。この2種の溶液を混合し、ガラス板上にバーコート又はドクターブレードによる塗布、キャスト又はスピンコートした後、乾燥して主として前記共重合体を溶解又は分散させた有機溶媒を除去し、ポリマー電解質フィルムを得る。乾燥時にリチウム塩溶液に用いた溶媒が一部蒸発する場合は、該フィルムに新たにその溶媒を含浸させるか又はフィルムをその溶媒蒸気に暴露して所望の組成にする。

【0027】前記共重合体を溶解又は分散させる有機溶媒としては、テトラヒドロフラン（以下、THFという）、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、トルエン、キシレン、N-メチルピロリドン、アセトン、アセトニトリル、ジメチルカーボネート、酢酸エチル、酢酸ブチル等が使用できるが、乾燥により選択的にこの有機溶媒を除去するため、THF、アセトン等の沸点100℃以下の揮発性の有機溶媒が好ましい。

【0028】本発明における負極活物質は、一次電池の場合はリチウムイオンを放出可能な材料であり、二次電池の場合はリチウムイオンを吸蔵、放出可能な材料である。これらの負極活物質を形成する材料は特に限定されないが、例えばリチウム金属、リチウム合金、炭素材料、周期表14、15族の金属を主体とした酸化物、炭

素化合物、炭化ケイ素化合物、酸化ケイ素化合物、硫化チタン、炭化ホウ素化合物等が挙げられる。

【0029】炭素材料としては、様々な熱分解条件で有機物を熱分解したものや人造黒鉛、天然黒鉛、土壤黒鉛、膨張黒鉛、鱗片状黒鉛等を使用できる。また、酸化物としては、酸化スズを主体とする化合物が使用できる。

【0030】本発明における正極活物質は一次電池の場合はリチウムイオンを吸蔵可能な物質であり、二次電池の場合はリチウムイオンを吸蔵、放出可能な物質である。例えば、周期表4族のTi、Zr、Hf、5族のV、Nb、Ta、6族のCr、Mo、W、7族のMn、8族のFe、Ru、9族のCo、10族のNi、11族のCu、12族のZn、Cd、13族のAl、Ga、In、14族のSn、Pb、15族のSb、Bi及び16族のTe等の金属を主成分とする酸化物及び複合酸化物、硫化物等のカルコゲン化合物、オキシハロゲン化合物、前記金属とリチウムとの複合酸化物等が使用できる。また、ポリアニリン誘導体、ポリピロール誘導体、ポリチオフェン誘導体、ポリアセン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、又はそれらの共重合体等の導電性高分子材料も使用できる。

【0031】本発明では、リチウムを吸蔵、放出可能な物質を負極活物質に使用した二次電池とする場合、負極及び／又は正極にリチウムを含有させる。一般的には正極活物質の合成時にリチウム含有化合物とし、正極活物質の固体マトリックス中にリチウムを含有させておく。また、電池組立前に負極に化学的又は電気化学的方法でリチウムを含有させたり、電池組立時にリチウム金属を負極及び／又は正極に接触させて組み込むといった方法でリチウムを含有させることもできる。

【0032】正極活物質に使用するリチウム含有化合物としては、特にリチウムとマンガンの複合酸化物、リチウムとコバルトの複合酸化物、リチウムとニッケルの複合酸化物が好ましい。

【0033】本発明における正極及び負極は、活物質を有機溶媒と混練してスラリーとし、該スラリーを金属箔集電体に塗布、乾燥して得ることが好ましい。より好ましくは、前記正極及び負極にポリマー電解質形成用混合液を含浸させるか又は塗布し、電極層の内部までポリマー電解質を浸透させる。また、ポリマー電解質形成用混合液をスラリーに混合してから金属箔集電体に塗布して電極を形成してもよい。

【0034】また、本発明では、前記共重合体を有機溶媒に溶解又は分散させずに多孔質フィルム状に形成し、活物質を含むスラリーを金属箔集電体に塗布、乾燥して得た正極及び負極の間にはさみ、その後リチウム塩溶液を吸収せしめて電池素子を形成することもできる。

【0035】本発明のリチウム電池の形状には特に制約はない。シート状（いわゆるフィルム状）、折り畳み

状、巻回型有底円筒形、ボタン形等が用途に応じて選択される。

【0036】本発明のポリマー電解質をエレクトロクロミック素子に使用する場合は、本発明によるポリマー電解質のマトリックスに、有機溶媒として例えばγ-ブチロラクトン、プロピレンカーボネート、アセトニトリル等を用い、電解質として例えば LiClO_4 、 LiBF_4 等を0.2～1.5mol/lの濃度で溶解させた溶液を含有させることによりポリマー電解質を得ることができる。

【0037】本発明のポリマー電解質をアルミニウム電解コンデンサに使用する場合は、本発明によるポリマー電解質のマトリックスに、有機溶媒として例えばγ-ブチロラクトン、エチレングリコール、アセトニトリル等を用い、例えば $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{NOH}$ 又は $\text{R}^5\text{R}^6\text{R}^7\text{N}$ の塩基と有機カルボン酸とからなる塩（ただし、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 、 R^6 、 R^7 はそれぞれ独立に炭素数1～5のアルキル基であり、同じでも異なっているいてもよい）を0.2～1.5mol%溶解させた溶液を混合することによりポリマー電解質を得ることができる。

【0038】本発明のポリマー電解質を電気二重層キャパシタに使用する場合は、本発明によるポリマー電解質のマトリックスに、有機溶媒として例えばγ-ブチロラクトン、プロピレンカーボネート、スルホラン、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等を単独又は混合して用い、例えば一般式 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+$ 又は一般式 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{P}^+$ で表されるカチオンと、 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 CF_3CO_2^- 、又は $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 等のアニオンを有する4級オニウム塩（ただし、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 はそれぞれ炭素数1～5のアルキル基であり、同じでも異なっているいてもよい）を電解質として0.5～1.5mol/l溶解した溶液を混合することによりポリマー電解質を得ることができる。

【0039】

【実施例】以下に実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。

【0040】〔例1〕内容積1リットルの攪拌機付きステンレス製オートクレーブを用い、イソブテンを15.6g、2,5-ノルボルナジエンを12.9g、イオン交換水を608g、メチルセルロースを0.46g、炭酸カリウムを0.4g、アゾビスイソブチロニトリルを0.2g仕込んだ後、気相部の窒素置換を繰り返した。次いで、クロロトリフルオロエチレンを114.2g仕込み、60℃に昇温して、10時間重合した。未反応モノマーをパージして得たポリマースラリをメタノールで沈殿させ、洗浄、乾燥してクロロトリフルオロエチレンに基づく重合単位とイソブテンに基づく重合単位と2,5-ノルボルナジエンに基づく重合単位とからなる共重

合体（モル比で52/38/10）67gを得た。この共重合体の数平均分子量は8.2万であった。

【0041】アルゴン雰囲気中で、この共重合体10重量部をTHF32重量部に攪拌しながら60℃に加温して溶解させた。これを溶液1とする。次にエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートを体積比で1/1に混合した溶媒に LiPF_6 を1mol/lの濃度でアルゴン雰囲気中で溶解した。これを溶液2とする。

【0042】21重量部の溶液1に5重量部の溶液2を加え、60℃に加熱し攪拌した。この溶液をガラス板上にバーコータにて塗布し、40℃で1時間乾燥してアセトンを除去し、厚さ100μmの透明なポリマー電解質フィルムを得た。このフィルムの組成は、共重合体、エチレンカーボネート/プロピレンカーボネート混合溶媒、 LiPF_6 が重量比で50/44.3/5.7であった。

【0043】このフィルムをガラス基板より剥離し、交流インピーダンス法により電気伝導度を25℃、アルゴン雰囲気下で測定した。電気伝導度は $5 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

【0044】正極活物質として LiCoO_2 粉末を11重量部、導電材としてアセチレンブラックを1.5重量部、上記共重合体6重量部、溶液2を11重量部、及びアセトン70重量部をアルゴン雰囲気下で混合し、攪拌しながら加温してスラリーを得た。このスラリーを厚さ20μmで表面を粗面化したアルミニウム箔にバーコータにて塗布、乾燥し、正極を得た。

【0045】負極活物質としてメソフェーズカーボンフアイバ粉末（平均直径8μm、平均長さ50μm、（002）面間隔0.336nm）12重量部、上記共重合体6重量部、溶液2を11重量部、及びアセトン70重量部をアルゴン雰囲気中で混合し、攪拌しながら加温してスラリーを得た。このスラリーを厚さ20μmで表面を粗面化した銅箔にバーコータにて塗布、乾燥し、負極を得た。

【0046】上記ポリマー電解質フィルムを1.5cm角に成形し、これを介して有効電極面積1cm×1cmの正極と負極を対向させ、厚さ1.5mmで3cm角の2枚のポリテトラフルオロエチレン背板で挟み締め付け、その外側を外装フィルムで覆うことによりリチウムイオン二次電池素子を組み立てた。この操作もすべてアルゴン雰囲気中で行った。

【0047】充放電条件は、0.5Cの定電流で、充電電圧は4.2Vまで、放電電圧は2.5Vまでの電位規制で充放電サイクル試験を行った。その結果、500サイクル後の容量維持率は86%であった。

【0048】〔例2〕2,5-ノルボルナジエンのかわりにアリルグリシジルエーテル16.0gを仕込む以外は例1と同様にして、クロロトリフルオロエチレンに基づく重合単位とイソブテンに基づく重合単位とアリルグ

リシジルエーテルに基づく重合単位とからなる共重合体（組成はモル比で 4 9 / 4 5 / 6、数平均分子量 1 2 万）を得た。この共重合体を用いた以外は例 1 と同様に厚さ 1 0 0 μ m のポリマー電解質フィルムを得た。このフィルムの電気伝導度を例 1 と同様に測定したところ、 6×10^{-4} S / c m であった。

【0 0 4 9】このポリマー電解質を用いた以外は例 1 と同様に電池素子を組み立て、例 1 と同様に充放電サイクル試験を行った。5 0 0 サイクル後の容量維持率は 8 8 % であった。

*【0 0 5 0】〔例 3〕負極として厚さ 1 0 0 μ m のリチウム／アルミニウム合金箔を用いた以外は例 1 と同様にリチウム二次電池素子を組み立て、例 1 と同様に充放電サイクル試験を行った。5 0 0 サイクル後の容量維持率は 8 4 % であった。

【0 0 5 1】

【発明の効果】実施例の結果から明らかなように、本発明により、イオン伝導性が高いポリマー電解質を得ることができる。そして、本発明のポリマー電解質を有する

* 10 二次電池は、サイクル特性が優れている。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

識別記号

H 0 1 M 6/22
10/40

F I

H 0 1 M 10/40
H 0 1 G 9/02

B

3 1 1

(72) 発明者 平塚 和也

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社中央研究所内

(72) 発明者 数原 学

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社中央研究所内

(72) 発明者 池田 克治

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社中央研究所内